

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-338740

(P2002-338740A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 08 L 9/00		C 08 L 9/00	4 J 0 0 2
B 60 C 1/00		B 60 C 1/00	A 4 J 1 0 0
			Z
C 08 F 36/06		C 08 F 36/06	
C 08 K 3/04		C 08 K 3/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-222953(P2001-222953)
(22)出願日	平成13年7月24日(2001.7.24)
(31)優先権主張番号	特願2001-74129(P2001-74129)
(32)優先日	平成13年3月15日(2001.3.15)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72)発明者	岡本 尚美 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉石油化学工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 ウエットスキッド性と反撥弾性を共に高レベルで両立した、タイヤのトレッド・カーカス・サイドウォール等の各部材に好適なゴム組成物が提供する。

【解決手段】 高シース-高ビニルポリブタジエン

(a) 10~90重量%と、(a)以外のジエン系ゴム (b) 90~10重量%とからなるゴム成分 (a) + (b) 100重量部と、補強材 (c) 5~100重量部とからなるゴム組成物であって、(1)該(a)のミクロ構造がシス-1,4構造が65~95%及び1,2構造が4~30%であること及び、(2)該(a)の25℃における5%トルエン溶液粘度 (T-cp) とムーニー粘度 (ML 1+4) の関係式が下式(I)を満足すること  $1 \leq T - c_p / ML$   $1 + 4 \leq 6 \dots$  (I) を特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高シスー高ビニルポリブタジエン(a) 10~90重量%と、(a)以外のジエン系ゴム(b) 90~10重量%とからなるゴム成分(a)+(b) 100重量部とゴム補強剤(c) 1~100重量部とからなるゴム組成物であって、(1)該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)のミクロ構造がシスー1,4構造が65~95%及び1,2構造が4~30%であること及び、(2)該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)の25℃における5%トルエン溶液粘度(T-cp)とムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>)の関係式が下式(I)を満足すること  

$$1 \leq T-cp / ML_{1+4} \leq 6 \dots (I)$$
(I)を特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

【請求項2】 (a)以外のジエン系ゴム(b)が、天然ゴム及び/又はポリイソプレンであることを特徴とする請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項3】 該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)が、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルモキサンから得られる触媒を用いて製造されていることを特徴とする請求項1~2に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項4】 ゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1~3に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項5】 ゴム補強材がシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンであることを特徴とする請求項1~4に記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ウェットスキッド特性や反撥弾性・発熱特性の改良された新規な高シスー高ビニルポリブタジエンによる、自動車タイヤ各部材に好適なゴム組成物に関するものである。

【0002】 また、本発明は、タイヤにおけるトレッド、サイドウォール等のタイヤ外部部材・カーカス、ピード、ベルト等のタイヤ内部部材やホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクローラー等の工業製品にも用いることができる。

## 【0003】

【従来の技術】 ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1,4-位での重合で生成した結合部分(1,4-構造)と1,2-位での重合で生成した結合部分(1,2-構造)とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

【0004】 重合触媒によって、上記のミクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られてお

り、それらの特性によって種々の用途に使用されている。特に、ハイシス構造(c)に適度に1,2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し、且つ、分子のリニアリティ(線状性)の高いポリブタジエンは、耐摩耗性、耐発熱性、反発弾性の優れた特性を有する。リニアリティの指標としては、T<sub>cp</sub>/ML<sub>1+4</sub>が用いられる。T<sub>cp</sub>は、濃厚溶液中での分子の絡合いの程度を示し、T<sub>cp</sub>/ML<sub>1+4</sub>が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。

【0005】 特開平9-291108号公報などで開示されているように、バナジウム金属化合物のメタロセン型錯体及び非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルモキサンからなる重合触媒により、ハイシス構造に適度に1,2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し且つ分子のリニアリティ(線状性)の高いポリブタジエンが製造されることが、本出願人により見出されている。このポリブタジエンは優れた特性を有することから、耐衝撃性ポリスチレン樹脂やタイヤなどへの応用が検討されている。

【0006】 特開平11-49924号公報には、特定の高シスー高ビニルポリブタジエンからなる組成物のタイヤへの応用が記載され、トレッド用途に有用で、高反発弾性率とスキッド抵抗性を併せ持つことが記載されている。

【0007】 自動車タイヤ性能として走行安定性と関係のあるウェットスキッド特性や発熱特性・耐久性が良い事と燃料消費と関係する転がり摩擦抵抗が小さい事などが重要視されている。また、上記特性は二律背反関係にあることも知られており、両特性をバランス良く両立したタイヤの高性能化が求められている。BRをタイヤ部材に適用する場合、高シスBRは反撥弾性が大きく、変形時のエネルギー損失が小さいので転がり抵抗性は小さいが、ウェットスキッド性が悪い。一方、低シスBRはウェットスキッド性は大きいが反撥弾性が低い場合がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ウエットスキッド性と反撥弾性を共に高レベルで両立した、タイヤのトレッド・カーカス・サイドウォール等の各部材に好適なゴム組成物が提供される。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、高シスー高ビニルポリブタジエン(a) 10~90重量%と、(a)以外のジエン系ゴム(b) 90~10重量%とからなるゴム成分(a)+(b) 100重量部とゴム補強剤(c) 1~100重量部とからなるゴム組成物であって、(1)該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)のミクロ構造がシスー1,4構造が65~95%及び1,2構造が4~30%であること及び、(2)該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)の25℃における5%トルエン溶液粘度(T-cp)とムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>)の関係式が下式(I)を満足すること  

$$1 \leq T-cp / ML_{1+4} \leq 6 \dots (I)$$

(3)

<sup>3</sup>

る5%トルエン溶液粘度( $T - c_p$ )とムーニー粘度( $ML_{1+4}$ )の関係式が下式(I)を満足すること  
 $1 \leq T - c_p / ML_{1+4} \leq 6 \dots (I)$ を特徴とするタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0010】また、本発明は、(a)以外のジエン系ゴム(b)が、天然ゴム及び/又はポリイソプレンであることを特徴とする上記のタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0011】本発明は、該高シスー高ビニルポリブタジエン(a)が、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルモキサンから得られる触媒を用いて製造されていることを特徴とする上記のタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0012】また、本発明は、ゴム補強剤がカーボンブラックであることを特徴とする上記のタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0013】また、本発明は、ゴム補強剤がシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンであることを特徴とする上記のタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の(a)高シスー高ビニルポリブタジエンとしては、ミクロ構造がシスー1,4構造が65~95%、好ましくは70~90%、及び1,2構造が4~30%であり、好ましくは5~25%、より好ましくは7~15%、シスー1,4-構造含有率が65~95%、好ましくは70~90%である。また、トランスー1,4-構造含有率が5%以下が好ましく、0.5~4.0%が特に好ましい。

【0015】ミクロ構造が上記の範囲外であると、ウェットスキッド性と反撥弾性をバランス良く両立できない。

【0016】即ち、シス構造が95%以上ではウェットスキッド性が低下し、シス構造が65%以下であると反撥弾性が低下するため、好ましくない。

【0017】また、(a)高シスー高ビニルポリブタジエンの25°Cにおける5%トルエン溶液粘度( $T - c_p$ )とムーニー粘度( $ML_{1+4}$ )の関係式が下式(I)を満足する範囲にある。  
 $1 \leq T - c_p / ML_{1+4} \leq 6 \dots (I)$

好ましくは、 $2 \leq T - c_p / ML_{1+4} \leq 6$ を満足する。

【0018】また、該ポリブタジエンのトルエン溶液粘度( $T - c_p$ )は、20~500が好ましく、30~300が特に好ましい。

【0019】本発明の該ポリブタジエンのムーニー粘度( $ML_{1+4}$ )は、10~200が好ましく、25~100が特に好ましい。

【0020】該ポリブタジエンの分子量は、トルエン中30°Cで測定した固有粘度[η]として、0.1~1.0が好ましく、0.1~3が特に好ましい。

<sup>4</sup>

【0021】また、該ポリブタジエンの分子量は、ポリスチレン換算の分子量として下記の範囲のものが好ましい。

数平均分子量( $M_n$ ) :  $0.2 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ 、より好ましくは $0.5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$

重量平均分子量( $M_w$ ) :  $0.5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$

【0022】また、本発明のポリブタジエンの分子量分布( $M_w/M_n$ )は、好ましくは1.5~3.5、より好ましくは1.6~3である。

【0023】本発明の該ポリブタジエンは、例えば、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミノキサンから得られる触媒を用いて、ブタジエンを重合させて製造できる。

【0024】あるいは、(A)遷移金属化合物のメタロセン型錯体、(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C)周期律表第1~3族元素の有機金属化合物、及び、(D)水から得られる触媒を用いたブタジエンを重合させて製造できる。

【0025】(A)成分の遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、周期律表第4~8族遷移金属化合物のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0026】例えば、チタン、ジルコニウムなどの周期律表第4族遷移金属のメタロセン型錯体(例えば、 $CpTiCl_3$ など)、バナジウム、ニオブ、タンタルなどの周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体、クロムなどの第6族遷移金属メタロセン型錯体、コバルト、ニッケルなどの第8族遷移金属のメタロセン型錯体が挙げられる。

【0027】中でも、周期律表第5族遷移金属のメタロセン型錯体が好適に用いられる。

【0028】上記の周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、

(1)  $R \cdot La$ 、すなわち、シクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+1の周期律表第5族遷移金属化合物

(2)  $R_n MX_{2-n} \cdot La$ 、すなわち、少なくとも1個のシクロアルカジエニル基の配位子を有する酸化数+2の周期律表第5族遷移金属化合物

(3)  $R_n MX_{3-n} \cdot La$

(4)  $R MX_3 \cdot La$

(5)  $R M(O) X_2 \cdot La$

(6)  $R_n MX_{3-n} (NR')$

などの一般式で表される化合物が挙げられる(式中、nは1又は2、aは0、1又は2である)。

【0029】中でも、 $RM \cdot La$ 、 $R_n MX_{2-n} \cdot La$ 、 $R_2 M \cdot La$ 、 $R MX_3 \cdot La$ 、 $RM(O) X_2 \cdot La$ などが好ましく挙げられる。

【0030】Mは、周期律表第5族遷移金属化合物が好

(4)

5

ましい。具体的にはバナジウム (V) 、ニオブ (Nb) 、またはタンタル (Ta) であり、好ましい金属はバナジウムである。

【0031】Rはシクロペントジエニル基、置換シクロペントジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。

【0032】置換シクロペントジエニル基、置換インデニル基又は置換フルオレニル基における置換基としては、メチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ヘキシルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなど芳香族炭化水素基、トリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基などが挙げられる。さらに、シクロペントジエニル環がXの一部と互いにジメチルシリル、ジメチルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、エチレン、置換エチレンなどの架橋基で結合されたものも含まれる。

【0033】置換シクロペントジエニル基の具体例としては、メチルシクロペントジエニル基、などが挙げられる。

【0034】Xは水素、ハロゲン、炭素数1から20の炭化水素基、アルコキシ基、又はアミノ基を示す。Xは同じであっても、異なってもよい。

【0035】ハロゲンの具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0036】以上の中でも、Xとしては、水素、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル、エチル、ブチル、メトキシ、エトキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどが好ましい。

【0037】Lは、ルイス塩基であり、金属に配位できるルイス塩基性の一般的な無機、有機化合物である。その内、活性水素を有しない化合物が特に好ましい。具体例としては、エーテル、エステル、ケトン、アミン、ホスフィン、シリルオキシ化合物、オレフィン、ジエン、芳香族化合物、アルキンなどが挙げられる。

【0038】NR'はイミド基であり、R'は炭素数1から25の炭化水素置換基である。

【0039】(A)周期律表第5族遷移金属化合物のメタセン型錯体としては、中でも、Mがバナジウムであるバナジウム化合物が好ましい。例えば、RV·La、RVX<sub>2</sub>·La、R<sub>2</sub>M·La、RMX<sub>2</sub>·La、RMX<sub>3</sub>·Laなどが好ましく挙げられる。特に、RV·La、RMX<sub>3</sub>·Laが好ましい。

【0040】RMX<sub>3</sub>·Laで示される具体的な化合物としては、以下のものが挙げられるシクロペントジエニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。モノ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、メチルシクロペントジエニルバナジウムトリクロラ

6

イド、エチルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、プロピルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、イソプロピルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、t-ブチルシクロペントジエニルバナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0041】1, 2-ジ置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2-ジメチルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0042】ペント置換シクロペントジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(ペントメチルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライド、(1, 2, 3, 4-テトラメチル-5-フェニルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライド、(1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシクロペントジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0043】インデニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。置換インデニルバナジウムトリクロライド、例えば、(2-メチルインデニル)バナジウムトリクロライド、(2-トリメチルシリルインデニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

【0044】シクロペントジエニルバナジウムトリt-ブトキサイド、シクロペントジエニルバナジウムi-ブロポキサイド、シクロペントジエニルバナジウムジメトキシクロライドなどが挙げられる。

【0045】(t-ブチルアミド)ジメチル( $\eta^5$ -シクロペントジエニル)シランバナジウムジクロライド、(t-ブチルアミド)ジメチル(トリメチル- $\eta^5$ -シクロペントジエニル)シランバナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0046】RM(O)X<sub>2</sub>で表される具体的な化合物としては、シクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、ベンジルシクロペントジエニルオキソバナジウムジクロライド、(1, 3-ジメチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(1-ブチル-3-メチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(ペントメチルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライド、(トリメチルシリルシクロペントジエニル)オキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

【0047】RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチル( $\eta^5$ -シクロペントジエニル)シランオキソバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、あるいはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

【0048】シクロペントジエニルオキソバナジウムジメトキサイド、シクロペントジエニルオキソバナジウム

(5)

7

ジ i-プロポキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジ t-ブトキサイドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

【0049】(シクロペンタジエニル) ピス (ジエチルアミド) オキソバナジウムなどが挙げられる。

【0050】(B) 成分のうち、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ (フェニル) ボレート、テトラ (フルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トリイル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、トリフェニル (ペントフルオロフェニル) ボレート、トリス (ペントフルオロフェニル) (フェニル) ボレート、トリデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフエートなどが挙げられる。

【0051】一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0052】カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0053】アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ (n-ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ (i-ブロピル) アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0054】ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニ

ウムカチオンを挙げることができる。

【0055】該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる

【0056】中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス (フルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0057】また、(B) 成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式(-Al(R')<sub>0</sub>-)<sub>n</sub> で示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。(R' は炭素数1~10の炭化水素基であり、

一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である)。R' として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【0058】トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0059】また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【0060】(A) 成分及び(B) 成分に、さらに(C) 成分として周期律表第1~3族元素の有機金属化合物を組合せて共役ジエンの重合を行ってもよい。

(C) 成分の添加により重合活性が増大する効果がある。周期律表第1~3族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。

【0061】具体的な化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ

(6)

9

ヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げられる。

【0062】さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物も含まれる。また有機金属化合物は、二種類以上併用できる。

【0063】上記の触媒各成分の組合せとして、(A) 成分としてシクロペタジエニルバナジウムトリクロライド ( $C_pVC_13$ ) などの $RMX_3$ 、あるいは、シクロペタジエニルオキソバナジウムジクロライド ( $C_pV(O)C_{12}$ ) などの $RM(O)X_2$ 、(B) 成分としてトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、(C) 成分としてトリエチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムの組合せが好ましく用いられる。

【0064】また、(B) 成分としてイオン性化合物を用いる場合は、(C) 成分として上記のアルモキサンを組み合わせて使用してもよい。

【0065】各触媒成分の配合割合は、各種条件及び組合せにより異なるが、(A) 成分のメタロセン型錯体と(B) 成分のアルミノキサンのモル比は、好ましくは $1:1 \sim 1:100000$ 、より好ましくは $1:10 \sim 1:10000$ である。(A) 成分のメタロセン型錯体と(B) 成分のイオン性化合物とのモル比は、好ましくは $1:0.1 \sim 1:10$ である。(A) 成分のメタロセン型錯体と(C) 成分の有機金属化合物とのモル比は、好ましくは $1:0.1 \sim 1:10000$ である。触媒成分の添加順序は、特に、制限はない。

【0066】また、本発明においては、触媒系として更に、(D) 成分として水を添加することが好ましい。

(C) 成分の有機アルミニウム化合物と(D) 成分の水とのモル比 (C) / (D) は、好ましくは $0.66 \sim 5$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 1.5$ である。

【0067】触媒成分の添加順序は、特に、制限はないが、例えば次の順序で行うことができる。

①重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D) 成分を添加し、(C) 成分を添加した後、(A) 成分と(B) 成分を任意の順序で添加する。

②重合すべき共役ジエン化合物モノマー又はモノマーと溶媒の混合物に(D) 成分と(C) 成分を添加した後、(A) 成分と(B) 成分を任意の順序で添加する。

【0068】また重合時に、必要に応じて水素を共存させることができる。水素の存在量は、共役ジエン 1 モルに対して、好ましくは 500 ミリモル以下、あるいは、

(6)

10

20 °C 1 気圧で 12 L 以下であり、より好ましくは 50 ミリモル以下、あるいは、20 °C 1 気圧で 1.2 L 以下である。

【0069】ここで重合すべきブタジエンモノマーとは、全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。

【0070】ブタジエンモノマー以外にイソブレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1 等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び/又はステレンや $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

【0071】重合方法は、特に制限はなく、溶液重合、又は、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒として用いる塊状重合などを適用できる。トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、 $n$ -ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0072】本発明においては、上記の触媒を所定の温度で予備重合を行うことが好ましい。予備重合は、気相法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0073】重合温度は-100 ~ 200 °C の範囲が好ましく、-50 ~ 120 °C の範囲が特に好ましい。重合時間は 2 分 ~ 12 時間の範囲が好ましく、5 分 ~ 6 時間の範囲が特に好ましい。範囲が特に好ましい。

【0074】本発明においては、上記の重合反応が所定の重合率を達成した後、遷移金属触媒を添加し、反応させることによってポリマー鎖を変性させることができる。

【0075】変性反応で用いられる遷移金属触媒における遷移金属化合物としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物、バナジウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物、鉄化合物、ルテニウム化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物、銅化合物、銀化合物、亜鉛化合物などが挙げられる。中でも、コバル

(7)

11

ト化合物が特に好ましい。

【0076】本発明の遷移金属触媒は、遷移金属化合物、有機アルミニウム、および水からなる系であることが好ましい。

【0077】コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスマスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールホスフィン錯体、トリアルキルホスフィン錯体、ピリジン錯体、ピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

【0078】中でも、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、コバルトのビスマスアセチルアセトネート及びトリスアセチルアセトネートが好ましい。

【0079】有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジブチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハロゲン化物、メチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイドなどのアルキルセスキハロゲン化アルミニウム、メチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジプロマイドなどのモノアルキルアルミニウムハロゲン化物が挙げられる。これらは単独で用いても、複数を選択して混合しても良い。なかでも、ジエチルアルミニウムクロライドが好ましく用いられる。

【0080】本発明の遷移金属触媒において、コバルト化合物の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくはポリブタジエン1モルあたり、遷移金属化合物 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0081】有機アルミニウムの添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくはポリブタジエン1モルあたり、有機アルミニウ

12

ム $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0082】分岐化反応における水の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の量も使用できるが、好ましくは有機アルミニウム化合物1モルあたり、1.5モル以下であり、特に好ましくは1モル以下である。

【0083】所定時間重合を行った後、アルコールなどの停止剤を注入して重合を停止した後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0084】変性反応で得られるポリブタジエンのトルエン溶液粘度( $T_{c,p}$ )と100℃におけるムーニー粘度( $ML_{1+4}$ )の比( $T_{c,p}/ML_{1+4}$ )は、好ましくは0.9~3であり、より好ましくは1.2~2.5である。

【0085】また、変性反応で得られるポリブタジエンのトルエン溶液粘度( $T_{c,p}$ )は、好ましくは30~300であり、より好ましくは45~200である。

【0086】また、変性反応で得られるポリブタジエンのコールドフロー速度(CF)が20未満が好ましく、15未満が特に好ましい。

【0087】また、変性反応で得られるポリブタジエンの100℃におけるムーニー粘度( $ML_{1+4}$ )は、10~200が好ましく、25~100が特に好ましい。

【0088】本発明の(a)以外のジエン系ゴム(b)としては、ハイシスポリブタジエンゴム、ローシスポリブタジエンゴム(BR)、乳化重合若しくは溶液重合ステレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、ニトリルゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、クロロブレンゴム(CR)などが挙げられる。

【0089】また、これらゴムの誘導体、例えば錫化合物で変性されたポリブタジエンゴムやエポキシ変性、シラン変性、マレイン酸変性された上記ゴムなども用いることができ、これらのゴムは単独でも、二種以上組合せて用いても良い。

【0090】本発明の(c)成分のゴム補強剤としては、各種のカーボンブラックやシンジオタクチック1,2ポリブタジエン、ホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤や、

40 ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスクレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤などがある。特に好ましくは、粒子径が90nm以下、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が70ml/100g以上のカーボンブラックで、例えば、FEF, FF, GPF, SAF, ISAF, SRF, HAF等が挙げられる。シンジオタクチック1,2ポリブタジエンでは融点が110℃以上のものが好ましい。シンジオタクチック1,2ポリブタジエンは、例えば、特開平9~2081  
50 1号公報に記載されている懸濁重合法によって製造でき

(8)

13

る。ブタジエンの存在下、コバルト化合物、第I～II族の有機金属化合物または水素化金属化合物、並びにケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び磷酸エステルからなる群から選ばれた化合物を接触させて得られた熟成液（A成分）、並びに、二硫化炭素、イソチオシアノ酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群から選ばれた化合物（B成分）からなる触媒を用いて製造できる。融点は、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び磷酸エステルからなる群から選ばれた化合物によって調節することができ、好ましくは110～200℃、特に好ましくは130～160℃のものを用いることができる。また、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素-融点調節剤からなる触媒系からなる溶液重合法を用いてもよい。

【0091】本発明のゴム組成物の混合割合は、高シス-高ビニルポリブタジエン（a）10～90重量%と、（a）以外のジエン系ゴム（b）90～10重量%とからなるゴム成分（a）+（b）100重量部とゴム補強剤（c）1～100重量部である。

【0092】好ましくは、高シス-高ビニルポリブタジエン（a）20～80重量%と、（a）以外のジエン系ゴム（b）80～20重量%とからなるゴム成分（a）+（b）100重量部とゴム補強剤（c）5～80重量部である

【0093】本発明のゴム組成物は、前記各成分を通常行われているバンパリー、オープルロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。

【0094】本発明のゴム組成物には、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0095】加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。

【0096】加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサンテート類などが用いられる。

【0097】老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。

【0098】充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサイザージュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。

【0099】プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

【0100】

【実施例】ミクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によ

14

って行った。シス740cm<sup>-1</sup>、トランス967cm<sup>-1</sup>、ビニル910cm<sup>-1</sup>の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

【0101】[η]は、トルエン溶液で30℃の温度で測定した。ムーニー粘度（ML1+4）は、JIS K6300に準拠して測定した。トルエン溶液粘度（TcP）は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液（JIS Z8809）を用い、キャノンフェンスケ粘度計No.400を使用して、25℃で測定した。

【0102】加硫ゴム組成物の特性は次のように評価した。

反撥弾性指数：JIS K6255に準じて室温で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど反撥弾性は大きく良好である。

【0103】ダイスウェル指数：押出し条件は、配合物投入温度；50℃、バレル温度；70℃、ダイ温度；100℃、スクリュ回転数；75rpm、ダイ形状；三角形で、20mmφ押出し機（L/D=8）を用いて測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほどダイスウェルは小さく良好である。

【0104】ウェットスキッド抵抗指数：ASTM E303に準じてブリティッシュポータブルスキッドスターを用いてスリガラス面を水で濡らし室温で測定して比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほどスキッド抵抗は良好である。

【0105】耐摩耗性指数：JIS K6264に準じてランボーン摩耗試験機を用いてスリップ率20%で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど耐摩耗性は良好である。

【0106】発熱特性指数：JIS K6265に準じて、試験温度100℃で、25分間試験し、試験後とスタート温度との差を測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど発熱量は小さく良好である。

【0107】（参考例1）（高シス-高ビニルポリブタジエンの製造）  
窒素置換した攪拌機付5Lのオートクレーブに30wt%の1.3-ブタジエンを含有するトルエン溶液（1.3-ブタジエン：814g）3.5Lを仕込んで攪拌する。次いで、水素ガスを導入して0.092kgG/cm<sup>2</sup>圧力だけ高くした。30℃で3分かけてトリエチアルミニウム2.25mmolを、次いでトリチルテトラ（ペーフルオロフェニル）ボレート0.039mmol、シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド0.026mmolを連続して添加し、重合温度40℃で30分間重合を行った。重合後、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを含有するエタノールとヘプタンの当量混合液を注入して反応を停止させた後、溶媒を蒸発させ乾燥した。得られたポリマーの収率は32%であ

(9)

15

り、ミクロ構造・ムーニー粘度・5%トルエン溶液粘度  
及び $t - cp / ML$ 比を表1.に示した。

16

\* 【0108】  
\* 【表1】

	ミクロ構造 (wt%)			ML	T-cp(cps.)	T-cp/ML
	cis	trans	vinylic			
HCHV (*1)	88.7	1.8	9.5	43	148	3.44
BR150 (*2)	97.2	1.4	1.4	43	75	1.74
ジエン35 (*3)	36.5	54.5	9.0	34	70	2.06
SBR1500 (*4)	—	—	—	53	43	0.81

(\*1) 高シスー高ビニルポリブタジエン(参考例1)

(\*2) 宇部興産(株)社製 高シスピリブタジエン

(\*3) 旭化成工業(株)社製 低シスピリブタジエン

(\*4) 結合炭分含量: 23.5%

## 【0109】(実施例1~6)(比較例1~3)

参考例1の高シスー高ビニルBRを用い、表2に示す配合处方に従って、1.7Lの試験用バンバリーミキサーを使用し天然ゴムとカーボンブラック等を混練してから加硫剤をオープンロールで混合した。得られた配合物を所定の条件で押出し機で押出してダイスウェル測定した。次いで、温度150°Cで30分間プレス加硫し、得られた加硫試験片により物性を評価した。その結果を表※20

※2、3に示した。実施例の組成物は、ダイスウェルやウエットスキッド抵抗と反撥弾性、発熱特性等が改善され高度にバランスしている。

【0110】比較例の組成物においては、市販のBRやSBRは反撓弾性、発熱特性、耐摩耗性等が劣っていた。

## 【0111】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6
HCHV	50	70	30	50	50	50
BR150	—	—	—	—	—	—
ジエン35	—	—	—	—	—	—
SBR1500	—	—	—	—	—	—
NR (*1)	50	30	70	50	50	50
カーボン N330	50	50	50	40	60	40
S P B (*2)	—	—	—	—	—	10
アロマオイル	10	10	10	10	10	10
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 (*3)	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 (*4)	1.0	1.2	0.8	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.3	1.8	1.5	1.5	1.5
ダイスウェル指数	112	115	108	98	122	121
反撓弾性指数	102	104	99	105	98	105
発熱特性指数	113	108	116	121	101	118
ウェットスキッド抵抗指数	105	107	102	98	106	105
耐摩耗性指数	87	90	85	82	88	91

(\*1) RSS #1

(\*2) シンジオタクチック1,2ポリブタジエン(融点: 150°C)

(\*3) アンテージAS(アミンとケトンの反応物)

(\*4) ノクセラーザZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルファンアミド)

## 【0112】

【表3】

(10)

	比較例-1	比較例-2	比較例-3
HCHV	—	—	—
BR150	50	—	—
シエニ35	—	50	—
SBR1500	—	—	50
NR (*1)	50	50	50
カーボン N330	50	50	50
S P B (*2)	—	—	—
アロマ油	10	10	10
酸化亜鉛	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤 (*3)	1	1	1
加硫促進剤 (*4)	1.0	1.0	1.2
硫黄	1.5	1.5	2.2
タフスケル指数	100	105	118
反撓弾性指数	100	97	82
発熱特性指数	100	98	95
カットスポット指数	100	102	115
耐摩耗性指数	100	84	78

(\*1) RSS # 1

(\*2) シンジオタクチック1,2ポリブタジエン (融点: 150°C)

(\*3) アンデーヴィ AS (アミンとケトンの反応物)

(\*4) ノクセラー CZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)

## 【0113】

【発明の効果】本発明におけるタイヤ用ゴム組成物は、シス-1, 4構造が65~95%、1, 2構造が30~4%で構成され、且つ、25°Cにおける5%トルエン溶液粘度( $T - c p$ )とムーニー粘度(ML 1+4)の関係が、 $1 \leq T - c p / ML 1 + 4 \leq 6$ を満足する高シス-高ビニルポリブタジエンの組成物を含んでいるので、ウェットスキッド性と反撓弾性と共に高レベルで両立した、タイヤのトレッド・カーカス・サイドウォール等の各部材に好適なゴム組成物が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 7/00

識別記号

F I

C 08 L 7/00

マーク (参考)

F ターム (参考) 4J002 AC01X AC04X AC04Y AC05W  
AC05X AC06X AC07X AC08X  
AC09X AC11X AH00Y BB03Y  
BB12Y BB15X BB18X BC03Y  
CC04Y CC18Y DA036 DE236  
DJ006 DJ016 FD01Y FD010  
FD016 FD030 FD140 FD150  
GN01  
4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA05Q  
AA06Q AA07Q AA16Q AA17Q  
AA19Q AB02Q AB03Q AR04Q  
AR05Q AR11Q AR22Q AS02P  
AS04Q CA01 CA03 CA15  
CA16 DA09 FA10 JA29